

⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 21 542 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 08 G 63/692**  
C 08 G 63/87  
C 08 G 63/91  
C 08 J 5/18

⑲ Aktenzeichen: 101 21 542.8  
⑳ Anmeldetag: 3. 5. 2001  
㉔ Offenlegungstag: 6. 2. 2003

㉑ Anmelder:  
Zimmer AG, 60388 Frankfurt, DE

㉒ Vertreter:  
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser,  
80538 München

㉓ Erfinder:  
Otto, Brigitta, Dr., 14715 Milow, DE; Seidel, Eckhard,  
Dr., 60389 Frankfurt, DE; Steinbrecher, Thomas,  
63785 Obernburg, DE

㉔ Entgegenhaltungen:  
DE 196 31 068 A1  
US 57 89 328 A  
EP 11 56 070 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ **Zusammensetzung und Verfahren zur Herstellung von Polyester**

㉖ Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, geeignet zur Katalyse in einem Verfahren zur Herstellung von Polyester, enthaltend als Komponente I eine Trägersubstanz, an die katalytisch wirksame Metallverbindungen adsorbiert sind, und als Komponente II eine Phosphorsäure-Verbindung.

DE 101 21 542 A 1

DE 101 21 542 A 1

## DE 101 21 542 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung und ein Verfahren zur Herstellung von Polyester. Die Polykondensation wird im erfindungsgemäßen Verfahren durch die Zusammensetzung katalysiert, stabilisiert und beschleunigt.

[0002] Die DE 199 08 628.1 offenbart ein Katalysatorsystem, bestehend aus einer glykolischen Suspension einer feinstkörnigen und eine große innere Oberfläche aufweisenden Trägersubstanz, in deren Poren katalytisch wirksame Metallverbindungen adsorbiert sind. Ferner werden Phosphonsäureverbindungen als Stabilisatoren für die Polykondensation verwendet. In den Beispielen wird 2-Carboxyethanphosphonsäure (Phosphonopropionsäure) als Stabilisator eingesetzt. Darüber hinaus wird gefordert, dass der Zeitpunkt der Zugabe des Stabilisators von dem der Zugabe des Katalysators verschieden ist und zeitlich möglichst entfernt liegt.

[0003] Andere Stabilisatoren wie Phosphor- oder phosphorige Säure, 'einfache' Phosphonsäureester bzw. 'einfache' Glykolphosphate oder Carboxymethanphosphonsäure haben keine polykondensationsbeschleunigende Wirkung, im Gegenteil, wird die Phosphorkonzentration erhöht, nimmt die Polykondensationsgeschwindigkeit ab- der Katalysator wird durch den Stabilisator teilweise blockiert.

[0004] Die DE 44 32 839 offenbart die Verwendung von Tris-triethylenglykolphosphat als Stabilisator in Antimon- und Germanium katalysierten Polyesterherstellungsprozessen, um die Trübung des Polymers einzustellen.

[0005] Polyalkylenglykolphosphatester sind in der Technik als typische Stabilisatoren bekannt und wirken mit anderen herkömmlichen Katalysatoren, wie Antimon, Germanium, Titan oder Zinn nicht beschleunigend auf die Polykondensation.

[0006] In der EP-A-589197 werden Polyalkylenglykolphosphatester als flammhemmende Comonomere beschrieben. [0007] Die Wirkung der Polyalkylenglykolphosphatester und insbesondere Tris-triethylenglykolphosphat als Polykondensationsbeschleuniger ist nicht bekannt.

[0008] Carboxyphosphonsäure-Verbindungen werden gemäß DE 196 31 068 auch als Polykondensationsbeschleuniger bei der Polyesterherstellung in einer Konzentration von 30 bis 900 ppm bezogen auf den Phosphor der Carboxyphosphonsäure-Verbindung offenbart. Die Carboxyphosphonsäureverbindungen bewirken eine Vernetzung der Polymerketten und schützen gleichzeitig vor thermischem und thermo-oxidativem Polymerabbau.

[0009] Ferner ist bekannt, dass phosphorhaltige Stabilisatoren die Aktivität der Katalysatoren in der Veresterungs- bzw. Umesterungsphase und Vorkondensationsphase beeinträchtigen, da sie mit den Katalysatoren inaktive Verbindungen eingehen.

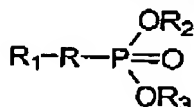
[0010] Weiterhin sind ausgewogene, spezifische Prozessführungen bekannt, bei denen definierte Katalysator- und Stabilisatorkonzentrationen und Zugabepositionen bzw. Zugabezeiten verwendet werden, wobei die Zugabe des Stabilisators nach der des Katalysators erfolgt.

[0011] Bei Umesterungsverfahren ist es ferner üblich, den Umesterungskatalysator mit der geeigneten Menge an Phosphor-Verbindungen zu blockieren, um so die schädigende Wirkung des Umesterungskatalysators auf die Polykondensation zu vermeiden. Erst nach dieser Blockierung wird der Polykondensationskatalysator zugegeben und noch später der entsprechende Polykondensationsstabilisator.

[0012] Weiterhin ist bekannt, dass bei der Herstellung von Polyester für einige Anwendungen, z. B. Verpackungen und technische Garne, eine Kristallisation und Polykondensation in fester Phase durchgeführt wird (siehe die PSEN US 4 064 112, US 4 263 425, US 5 362 844). In anderen Anwendungsfällen werden direkt z. B. Fasern oder Filamente ersponnen oder direkt Preforms produziert, wobei die zwischenzeitliche Überführung in einen festen Zustand und ein erneutes Aufschmelzen des Polymers hierbei entfällt.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Zusammensetzung zur Katalyse in einem Verfahren zur Herstellung von Polyester geeignet für Flaschen, Filme, Folien, Faserstoffe und technische Kunststoffstoffe, sowie ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Polyester zur Verfügung zu stellen.

[0014] Lösung der Aufgabe ist eine Zusammensetzung, geeignet zur Katalyse in einem Verfahren zur Herstellung von Polyester, enthaltend als Komponente I eine Trägersubstanz, an die katalytisch wirksame Metallverbindungen adsorbiert sind, und als Komponente II eine Phosphonsäure-Verbindung der Formel



in der

a) zwei der Gruppen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich -H und die dritte Gruppe gleich -H oder  $C_{1-10}$ -Alkyl-, -Cycloalkyl oder -Aryl und R gleich  $C_{1-10}$ -Alkylencarboxy-, -Cycloalkylencarboxy oder -Arylencarboxy ist, wobei die Carboxygruppe  $R_1$  benachbart ist, und/oder

b) R gleich O ist, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Tris-trialkylenglykolgruppen sind.

[0015] Die Trägersubstanz kann gewählt werden aus Aktivkohle, Diatomeenerde, Zeolithen, synthetischen Silikaten, natürlichen Silikaten, Siliciumoxiden, Siliciumhydraten, Fullerenen oder vernetzten Polymeren. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die mittlere Korngröße  $d_{50}$  der Trägersubstanz 0,05 bis 2,0  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$ . Die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche der die Trägersubstanz bildenden Teilchen kann > 50  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere > 500  $\text{m}^2/\text{g}$  betragen.

[0016] Bevorzugt enthält die katalytisch wirksame Komponente wenigstens eine der Metallverbindungen des Ti, Zr, Sb, Ge, Sn und Al, und das Metall liegt ionisch vor. Beispiele für verwendbare Metallverbindungen sind Tetrabutyltita-

## DE 101 21 542 A 1

nal, Tetrapropyl titanat,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zirkoniumacetylacetonat,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Sb-acetat,  $\text{GeO}_2$ , Tetraäthylzinn, Dibutylzinn-diacetat und  $\text{SnO}_2$ .

[0017] Das Gewichtsverhältnis der Trägersubstanz zum Metall der katalytisch wirksamen Komponente beträgt vorzugsweise 1 : 50 bis 50 : 1, insbesondere 1 : 2 bis 20 : 1.

[0018] Beispiele für  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  in Komponente Ia) sind Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und in Komponente Ib) Trisäthyl-, Trisäthyl-, und Trisäthyl-, Glykylgruppen. Als Gruppe R kann für Komponente Ia) vorzugsweise 2-Carboxyethyl-, 2-Carboxypropyl- oder 2-Carboxybutyl- verwendet werden. Beispielhafte Phosphonsäureverbindungen für Komponente Ia) sind 2-Carboxyethylphosphonsäure, 2-Carboxyethylphosphonsäuremethylester oder 2-Carboxyethylphosphonsäureäthylester, 2-Carboxypropyl- oder 2-Carboxybutyl-Phosphonsäure oder deren entsprechende Ester und für Komponente Ib) Trisäthylenglykolphosphat und Trisäthylenglykolphosphat.

[0019] Das Gewichtsverhältnis von Komponente I zu Komponente II kann 1 : 16 bis 5000 : 1, vorzugsweise 1 : 10 bis 50 : 1 betragen.

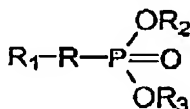
[0020] Ferner kann die Zusammensetzung zusätzlich ein Suspensionsmittel enthalten.

[0021] Lösung der Aufgabe ist ferner ein Verfahren zur Herstellung von Polyester, der durch Veresterung bzw. Umeesterung, Vorkondensation und Polykondensation erhalten wird, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines Reaktionsgemisches aus einem mehrwertigen Alkohol und einer mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Carbonsäure oder deren Ester, und
- Zugabe von Katalysatoren.

dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch als Katalysatoren mindestens die zwei Komponenten I und II zugesetzt werden, wobei

- I) eine Trägersubstanz, an die katalytisch wirksame Metallverbindungen adsorbiert sind,
- II) eine Phosphonsäure-Verbindung der Formel



in der

- a) zwei der Gruppen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  gleich -H und die dritte Gruppe gleich -H oder  $\text{C}_{1-10}$ -Alkyl-, -Cycloalkyl- oder -Aryl- und R gleich  $\text{C}_{1-10}$ -Alkylencarboxy-, -Cycloalkylencarboxy- oder -Arylencarboxy- ist, wobei die Carboxygruppe R<sub>1</sub> benachbart ist, und/oder
- b) R gleich O ist, wobei  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  Trisäthylenglykolgruppen sind.

[0022] Bevorzugt ist die Bedeutung der Reste R,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  wie vorstehend beschrieben.

[0023] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyester werden durch Veresterung oder Umeesterung und nachfolgende Polykondensation hergestellt.

[0024] Als die mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Carbonsäuren können Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure und/oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure, Isophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,6-Naphthalindicarbonsäure, 4,4-Bisphenyldicarbonsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Alkandicarbonsäuren und Copolymere der genannten Dicarbonsäuren oder die Ester der genannten Carbonsäuren verwendet werden.

[0025] Als mehrwertige Alkohole können Alkohole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglykol oder Polyglykole mit einem Molekulargewicht unter 1000 eingesetzt werden.

[0026] Ein bevorzugt hergestellter Polyester ist Polyäthylenterephthalat, das 0,5 bis 6,0 Masse-% Diethylenglykol und 0 bis 5,0 Masse-% Isophthalsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, p-Hydroxycarbonsäure und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol als Comonomere enthält.

[0027] Das erfindungsgemäße Verfahren ist ebenfalls geeignet zur Herstellung von Polyestern aus Hydroxycarbonsäuren, wie p-Hydroxybenzoesäure, Milchsäuren oder Glykolsäuren und deren Copolyestern mit den oben beschriebenen Dicarbonsäuren und/oder Diolen.

[0028] Ferner können im erfindungsgemäßen Verfahren Comonomere eingesetzt werden.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Polyester kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

[0030] Als weitere Komponente kann dem Reaktionsgemisch ein polyfunktioneller Alkohol zugegeben werden. Der polyfunktionelle Alkohol, wie Pentaerythrit kann bevorzugt in einer Konzentration bis zu 300 ppm, insbesondere etwa 50 ppm, zugeben werden. Der polyfunktionelle Alkohol kann zusammen mit den Komponenten I und II oder von ihnen getrennt, gleichzeitig, vor, zwischen oder nach den Komponenten I und II, spätestens jedoch während der Vorkondensation des Polyesters zugesetzt werden. Dabei findet keine Beeinträchtigung der Wirkung der anderen Komponenten statt.

[0031] Die Metallkonzentration der für die Reaktion erforderlichen katalytisch wirksamen Metallverbindung in Komponente I bezogen auf den Polyester beträgt vorzugsweise 0,1 bis 100 ppm, insbesondere 1 bis 20 ppm.

[0032] Die Konzentration der Phosphonsäure-Verbindung in Komponente II bezogen auf den Polyester kann 0,1 bis 80 ppm, vorzugsweise 1 bis 20 ppm, insbesondere 4 bis 8 ppm betragen.

[0033] Komponente I kann ein Suspensionsmittel zugesetzt werden.

[0034] Als Suspensionsmittel für die Komponente I kann ein Alkanol und/oder Alkandiol verwendet werden. Bevorzugt wird als Alkandiol 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol und/oder 1,4-Butandiol verwendet.

[0035] Als Suspensionsmittel kann der gleiche mehrwertige Alkohol verwendet werden, der auch im Reaktionsge-

## DE 101 21 542 A 1

misch als mehrwertiger Alkohol vorliegt. Ferner kann als Suspensionsmittel eine in Bezug auf den Polyesterherstellungsprozess indifferente organische Flüssigkeit verwendet werden. Als indifferente organische Flüssigkeit können Alkane, Cycloalkane oder Benzolverbindungen eingesetzt werden.

[0036] Die mindestens zwei Komponenten I und II, die als Katalysatoren zur Herstellung von Polyester dienen, können während des Zeitraums von vor Beginn der Veresterung bzw. Umesterung bis kurz vor Ende der Polykondensation, bevorzugt während der Veresterung bzw. Umesterung oder vor der Vorkondensation zugesetzt werden.

[0037] Zur Umesterung kann als bevorzugter Katalysator die Komponente I verwendet werden.

[0038] Gegebenenfalls können dem Reaktionsgemisch zur Farbgebung des Polyesters weitere Additive, wie Kobalt oder organische Farbstoffe oder Pigmente, in üblichen Mengen zugesetzt werden.

[0039] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung beschleunigt bereits bei einer Konzentration von etwa 10 ppm Phosphor als Carboxyphosphonsäure die Polykondensation.

[0040] Ferner ist die erfindungsgemäße Zusammensetzung bereits bei einer Konzentration von etwa 10 ppm Tris-triethylenglykolphosphat oder einem Gemisch aus etwa 5 ppm Carboxyphosphonsäure und etwa 5 ppm Tris-triethylenglykolphosphat wirksam als Polykondensationsbeschleuniger.

[0041] Beschleunigungseffekte in der Polykondensation werden bei Verwendung der Komponente I der vorliegenden Erfindung zusammen mit üblichen Phosphonsäurestabilisatoren, wie Trichthylphosphonoacetat (TEPA, siehe Vergleichsbeispiel), nicht erzielt.

[0042] Weiterhin hat sich überraschend gezeigt, dass die Polykondensation nicht allein durch die vernetzende Eigenschaft der Carboxyphosphonsäure beschleunigt wird, sondern durch eine in überraschender Weise auftretende Synergie zwischen dem Katalysatorsystem (Komponente I) und der Carboxyphosphonsäure und/oder dem Trialkylenphosphat (Komponente II). So wurde festgestellt, dass durch einen geeigneten Polykondensationsbeschleuniger in Phosphor-Konzentrationen unterhalb von 30 ppm die Reaktionsgeschwindigkeit des in der DE 199 08 628.1 beschriebenen Katalysatorsystems um weitere 50% gesteigert werden kann.

[0043] Die Polykondensation wird im erfindungsgemäßen Verfahren durch ein neues Komponentensystem katalysiert, stabilisiert und beschleunigt. Es hat sich gezeigt, dass die Polykondensation gegenüber den in der Technik üblichen Verfahren mit wesentlich weniger Katalysator und Stabilisator zu vergleichbaren Ergebnissen führt. Darüber hinaus sind selbst hochviskose Polyester im Direktverfahren in deutlich geringeren Polykondensationszeiten herstellbar.

[0044] Der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliche schwermetallfreie Polyester weist für die Verarbeitung vergleichbare Eigenschaften gegenüber herkömmlichen mit Antimon katalysierten Polyestern auf. In überraschender Weise wiesen die erfindungsgemäß hergestellten Polyester eine höhere thermooxidative und thermische Stabilität und bei der Flaschenherstellung eine geringere Rekristallisation auf. Hochviskoses PET aus der Schmelzpolykondensation enthält erheblich geringere Acetaldehydgehalte im Vergleich zu üblichen hochviskosen Schmelzprozessführungen.

[0045] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

35

## Beispiele

[0046] Die angegebenen Eigenschaftswerte wurden in den Beispielen wie folgt ermittelt:

Die Intrinsic-Viskosität (I.V.) wurde bei 25°C an einer Lösung von 500 mg Polyester in 100 ml eines Gemisches aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) gemessen.

[0047] Die COOH-Endgruppenkonzentration wurde mittels photometrischer Titration mit 0,05 ethanolischer Kalilauge gegen Bromthymolblau einer Lösung eines Polyesters in einem Gemisch aus o-Kresol und Chloroform (70 : 30 Gew.-Teile) bestimmt.

[0048] Die Bestimmung von Diethylenglykol (DEG), Isophthalsäure (IPA) und 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) im Polyester erfolgte mittels Gaschromatographie nach vorangegangener Methanolyse von 1 g Polyester in 30 ml Methanol unter Zusatz von 50 mg/l Zinkacetat im Bombenrohr bei 200°C.

[0049] Die Verseifungszahl wurde durch Verseifung mit Kaliumhydroxid in n-Propanol und potentiometrische Titration mit Dimethylformamid bestimmt. Der Veresterungsgrad (U) wurde aus der Verseifungszahl (Vz) und der Säurezahl (Sz) des Reaktionsgemisches gemäß  $U = (Vz - Sz) \times 100/Vz$  berechnet.

[0050] Die Messung des Trübungswertes in "nephelometrischen Trübungseinheiten" (NTU) erfolgte an einer 10 Gew.-%igen Lösung von Polyester in Phenol/Dichlorbenzol (3 : 2 Gew.-Teile) mit einem Nephelometer der Fa. Hach (Typ XR, nach US-Patent 4 198 161) in einer Küvette mit 22,2 mm Durchmesser in Analogie zu der für Wasser gebräuchlichen Norm DIN 38404, Teil 2. Gemessen wurde die Intensität des Streulichtes im Vergleich zu einer Formazin-Standardlösung abzüglich des Wertes vom Lösungsmittel (ca. 0,3 NTU).

[0051] Die Messung der Farbwerte L und b erfolgte nach HUNTER. Die Polyesterchips wurden zunächst im Trockenschrank bei  $135 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Stunde kristallisiert. Die Farbwerte wurden danach ermittelt, indem in einem Dreifachfarbmessgerät der Farbton der Polyesterprobe mit drei Fotozellen, denen je ein Rot-, Grün- und Blaufilter vorge-schaltet war, gemessen wurde (X-, Y- und Z-Werte). Die Auswertung erfolgte nach der Formel von HUNTER, wobei

$$L = 10 \sqrt{Y} \text{ und}$$

60

$$B = 7,0 \sqrt{Y} - 0,8467 Z$$

ist.

[0052] Der Acetaldehyd wurde durch Erhitzen in einem geschlossenen Gefäß aus Polyester ausgetrieben und der Acetaldehyd im Gasraum des Gefäßes gaschromatographisch durch Head space-Injektionssystem HS40, Perkin Elmer; Trägergas: Stickstoff; Säule: 1,5 m Edelstahl; Füllung: Poropak Q, 80-100 mesh; Probemenge: 2 g; Heiztemperatur: 150°C; Heizdauer: 90 min..

## DE 101 21 542 A 1

## Beispiele 1-5 und Vergleichsbeispiele 1-4

[0053] Ausgangsprodukt war ein vollkommen katalysatorfreies Veresterungsprodukt aus Terephthalsäure und Ethylenglykol mit folgenden analytischen Daten:

I.V: 0,20 dl/g

Vz: 565 mg KOH/g

Sz: 22 mg KOH/g

U: 96%

DEG: 0,77 Gew.-%

[0054] Je 5000 g des Veresterungsproduktes wurden zusammen mit dem Katalysator Komponente I (5 ppm wirksames Metall Ti, Adsorbens Aktivkohle), der Komponente II Carboxyphosphonsäure (CEPA) (5 ppm P) oder Trisäureglykolphosphat (TEGPA) (5 ppm P), mit oder ohne Zugabe von Pentaerythritol (200 ppm), mit oder ohne Zugabe von  $\text{TiO}_2$  (0,33%) mit oder ohne Zugabe von Blaufarbstoff, mit oder ohne Zugabe von Isophthalsäure, mit oder ohne Zusatz von 0,5 Gew.-% DEG nach sorgfältiger Spülung des Reaktors mit Stickstoff, bei 275°C innerhalb von 50 min. unter Atmosphärendruck aufgeschmolzen. Danach wurde innerhalb von 50 min. der Druck allmählich auf 0,1 mbar gesenkt und die Temperatur auf 280°C angehoben und anschließend polykondensiert. Die Polykondensation wird nach Erreichen einer Zielviskosität von 0,62 dl/g abgebrochen (Stromaufnahme Rührer ist Führungsgröße). Das Polykondensat wurde granuliert und anschließend analysiert. Für die Vergleichsbeispiele wurde mit der üblichen Menge Antimon (200 ppm Sb aus Antimontriacetat) als Katalysator gearbeitet. Als weiterer Vergleich für die Komponente II wurde Triethylphosphonoacetat (TEPA) herangezogen. Die Ergebnisse für erfindungsgemäße Beispiele sind der Tabelle 1 und für Vergleichsbeispiele der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

## Polyester nach Schmelze-Polykondensation

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
Comonomere [Ma-%]	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	ohne DEG 0,8	ohne DEG 0,8
$\text{TiO}_2$ [Ma-%]	ohne	ohne	ohne	0,33	0,33
Komponente I [Metall in ppm]	Ti 3	Ti 5	Ti 5	Ti 5	Ti 8
Komponente II [P in ppm]	CEPA 6	CEPA 6	TEGPA 6	CEPA 6	CEPA 0,2
Penta [ppm]	ohne	ohne	Penta 200	ohne	ohne
Antimonkatalysator [ppm]	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Blaufarbstoff [ppm]	0,5	1	1	ohne	ohne
PK Geschwindigkeit bis I.V. 0,62 dl/g [min]	131	77	76	130	124

## DE 101 21 542 A 1

Tabelle 2

Polyester nach Schmelze-Polykondensation

5	Vergleichsbeispiel Nr.	1	2	3	4
	Comonomere [Ma-%]	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	ohne DEG 0,8
10	TiO <sub>2</sub> [Ma-%]	ohne	ohne	ohne	0,33
	Komponente I [Metall in ppm]	ohne	ohne	Ti 3	Ti 5
15	Komponente II [P in ppm]	CEPA 6	CEPA 6	TEPA 6	ohne
	Penta [ppm]	ohne	ohne	ohne	ohne
20	Antimonkatalysator [ppm]	Sb 200	ohne	ohne	ohne
	Blaufarbstoff [ppm]	1	1	0,5	ohne
25	PK Geschwindigkeit bis I.V. 0,62 dl/g [min]	130	I.V. von 0,62 Nicht er- reichbar	163	325
30					

Antimonkatalysator = Antimontriacetat (S 21 von Elf Atochem, Philadelphia, USA) als glykolische Lösung (Vergleich)  
 Komponente I = Trägermaterial/Adsorbens ist eine feinkörnige Aktivkohlesuspension (8% Aktivkohle in Ethylenglykol;  
 mittlerer Korndurchmesser < 0,5 µm; innere Oberfläche 950 m<sup>2</sup>/g); adsorbiertes Metall ist Ti aus Ti (IV) butylat (Her-  
 35 stellung der Katalysatorsuspension im Labor der Zimmer AG)  
 Komponente II = CEPA von der Fa. Rhodia, UK. als 10%ige Lösung in Ethylenglykol  
 = TEGPA von der Fa. Masso, Barcelona, Spanien, als 10%ige Lösung in Ethylenglykol  
 Stabilisator = TEPA von der Fa. Rhodia, als 10%ige Lösung in Ethylenglykol (Vergleich)  
 Penta = Pentaerythritol der Fa. Degussa, Deutschland; als 2%ige Lösung in Ethylenglykol  
 40 Blaufarbstoff = CI solvent blue 104 von Clariant, F. als 0,05%ige Suspension in Ethylenglykol  
 [0055] Die Flaschentypgranulate der Beispiele 1-5 und der Vergleichsbeispiele 1-4 wurden 60 min. in inertisierten  
 Trockenschrank bei 210°C kristallisiert und danach in einer speziellen Laborapparatur bei 210°C unter Rühren und ei-  
 nem trockenem Stickstoff-Strom von 200 l/h in der Festphase polykondensiert. Die Ergebnisse für erfindungsgemäße  
 Beispiele sind in Tabelle 3 und für Vergleichsbeispiele in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 3

Polyester nach Festphasenpolykondensation

50	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
	Δ I.V. pro Stunde	0,018	0,019	0,019	Nicht durchge- führt	Nicht durchge- führt
55	Trübung [NTU]	4 - 5	5 - 6	5 - 6	-	-
60	Acetalde- hyd [ppm]	0,6	0,4	0,4	-	-
65	Farbe L	85	84	84	87*	86
	Farbe b	-1	- 1,5	- 1,5	2,4*	2,7

\* gemessen an amorphen Chips, kristallisiert

## DE 101 21 542 A 1

Tabelle 4

Polyesterer nach Festphasenpolykondensation

Vergleichs- beispiel Nr.	1	2	3	4
$\Delta$ I.V. pro Stunde	0,020	-	0,015	Nicht durchgeführt
Trübung [NTU]	3 - 4	-	4 - 5	-
Acetaldehyd [ppm]	0,8	-	0,7	-
Farbe L	88	-	84	Starker Gelbstich !
Farbe b	0	-	- 0,5	5

## Beispiele 6-9 und Vergleichsbeispiele 5-8

[0056] In einem mit ca. 30% des Veresterungsproduktes der vorangegangenen Charge gefüllten Veresterungsreaktors wurden bei 260°C und Atmosphärendruck kontinuierlich 250 kg einer homogenen Paste aus Terephthalsäure und Ethylenglykol im Molverhältnis 1 : 1,1 sowie den üblichen Anteilen der Comonomeren IPA und DEG, ggf. ein Verzweiger, die Komponente I als glykolische Suspension und der Blaufarbstoff innerhalb von 80 min. eingespeist. Anschließend wurde unter Erhöhung der Temperatur auf 270°C 30 min lang weiter verestert und kurz vor Abschluß der Veresterung die Komponente II zugegeben. Während der gesamten Veresterung wurde das gebildete Reaktionswasser über eine Kolonne abgetrennt. Anschließend wurde der Reaktionsdruck innerhalb von 20 min. auf 10 mbar reduziert und das Reaktionsgemisch in einen Polykondensator überführt und bei 280-285°C und 2-3 mbar während der angegebenen Polykondensationsdauer polykondensiert. Nach Erreichen der gewünschten I. V. wurde das Vakuum auf etwa 10 mbar eingestellt und die Polyesterschmelze mittels einer Zahnradpumpe einem Granulator zugeführt und granuliert. Die Ergebnisse der Beispiele 6-9 sind in Tabelle 5 und der Vergleichsbeispiele 5-8 in Tabelle 6 dargestellt. In Beispiel 9 und in Vergleichsbeispiel 8 wurden keine Comonomeren wie IPA und DEG zugesetzt. Der DEG-Gehalt im Polymer resultiert ausschließlich aus dem Prozeß. Die Zugabepunkte für die Komponenten I und II wurden wie folgt gewählt:

Komponente I - Zugabe kurz vor Abschluß der Veresterung

Komponente II - Zugabe in die Paste gemeinsam mit der TiO<sub>2</sub> - Suspension (20% handelsübliches TiO<sub>2</sub> für textile Einsatzgebiete in Ethylenglykol der Fa. Sachtleben GmbH)

## DE 101 21 542 A 1

Tabelle 5

Beispiel Nr.	6	7	8	9
Comonomere [Ma-%]	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	ohne DEG 1,3
TiO <sub>2</sub> [Ma-%]	ohne	ohne	ohne	0,34
Komponente I [Metall in ppm]	Ti 5	Ti 5	Ti 5	Ti 5
Komponente II [P in ppm]	CEPA 6	TEGPA 6	CEPA 6	CEPA 6
Penta [ppm]	ohne	200	ohne	ohne
Antimon-katalysator [ppm]	ohne	ohne	ohne	ohne
Blaufarbstoff / Rotfarbstoff [ppm]	1,2 / 0,7	1,5 / 1	1,5/1,25	ohne
PK Geschwindigkeit [min]	108	112	150	110
Farbe L	75	74	73	91,6*
Farbe b	-3,4	-4,0	-1,5	2,5*
End-IV [dl/g]	0,60	0,60	0,80	0,63
Trübung [NTU]	1,4	1,9	1,5	-
Acetaldehyd [ppm]	59	58	25	-

\* Farbemessung an Mahlgut

## DE 101 21 542 A 1

Tabelle 6

Vergleichsbeispiel Nr.	5	6	7	8
Comonomere [Ma-%]	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	IPA 2,0 DEG 1,4	ohne DEG 1,3
TiO <sub>2</sub> [Ma-%]	ohne	ohne	ohne	0,33
Komponente I [Metall in ppm]	ohne	Ti 5 Aus Ti (IV) butylat	ohne	Ti 5
Komponente II [P in ppm]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 17	CEPA 6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 50	TEPA 6
Penta [ppm]	ohne	ohne	ohne	ohne
Antimon-katalysator [ppm]	Sb 200	ohne	260	ohne
Blaufarbstoff / Rotfarbstoff [ppm]	0,5 / 0 + 10 Co	1,0/0	1 / 0 + 25 Co	ohne
PK Geschwindigkeit [min]	115	115	175	125
Farbe L	83	76	78	91,0*
Farbe b	- 4	10	-2,0	2,3*
End-IV [dl/g]	0,60	0,60	0,80	0,63
Trübung [NTU]	3,2	4	4,0	-
Acetaldehyd [ppm]	58	67	60	-

[0057] Anschließend wurde das Polymer der Beispiele 6-7 und der Vergleichsbeispiel 5-6 wie in den Beispielen 1-3 und in den Vergleichsbeispielen 1-3 festphasenpolykondensiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

	Beispiel Nr.		Vergleichsbeispiel Nr.	
	6	7	5	6
Farbe L	77	76	85	78
Farbe b	-1	-1,5	-0,4	11
Δ-IV [dl/g]	0,019	0,021	0,021	0,013
Acetaldehyd [ppm]	0,5	0,6	0,5	0,9

[0058] Die Produkte des Beispiels 6 und des Vergleichsbeispiels 5 wurden in einem Challenger Trockner bei 170°C 4 Stunden getrocknet und anschließend auf einer ASB Nissei Einstufenmaschine, Type 250 EX HT zu Preforms und Flaschen verarbeitet. Als Vergleich wurde ein Marktprodukt der Fa. Shell Caripak P 82 eingesetzt. Es wurde eine 1 l - Standard CSD-Flasche mit Champagnerboden, 39 g Gewicht hergestellt.

[0059] Die Materialeinstellung war einfach und vergleichbar mit dem Marktprodukt Caripak Shell P 82. Die Flaschen zeichneten sich durch eine hohe Transparenz, Übereinstimmung in Form- und Druckbeständigkeit und geringe Acetaldehydwerte < 3 µg/l in der Flasche aus (Acetaldehydttest (AA): Flaschen mit N<sub>2</sub> gespült, 72 Stunden Lagerung bei 25°C. Messung des AA-Wertes mit head space GC-Analyse).

[0060] Die Produkte des Beispiels 8 und des Vergleichsbeispiels 7 wurden im Pilottaumeltrockner bei 170°C 8 Stunden im Vakuum getrocknet (Restfeuchte < 30 ppm), mit einem Einfachwerkzeug in einer Laborpreformmaschine Boy 50 T2 zu Preforms verarbeitet und daraus Flaschen in einer Laborblasmaschine Ecomax 10/2 der Fa. Krupp Corpoplast mit Zweifachwerkzeug unter Standardbedingungen hergestellt, anschließend im Labormaßstab mit SiO<sub>2</sub> beschichtet und die Form- und Druckbeständigkeit und der AA-Gehalt der Flaschen getestet. Die mechanischen Parameter entsprachen den üblichen Ergebnissen mit Marktprodukten, der AA-Gehalt lag unter der Nachweisgrenze der Methode.

[0061] Die Produkte aus dem Beispiel 9 und dem Vergleichsbeispiel 8 wurden 16 Stunden bei 160°C getrocknet und

## DE 101 21 542 A 1

anschließend in einer Chipsspinnerei zu einem POY nach Standardtechnologie gesponnen.

[0062] Folgende Parameter wurden gewählt:

Nennüter: 84F 34 drex

Abzugsgeschwindigkeit: 3.200 m/min

5 Temperatur/Balken: 290°C

Blasluftgeschwindigkeit: 0,35 m/s

Präparation: Goulston PT 7642 als Emulsion 8%ig

[0063] Aufspulung:

2 Galetten: 3.200 m/min

10 Wickler: 3.180 m/min

Spulenlaufzeit: 120 min

[0064] Zum Vergleich wurde ein Standard PET vom Markt (Fa. POLYPIN, Indonesien) mit einem DEG-Gehalt von 1,1 Ma.-% herangezogen.

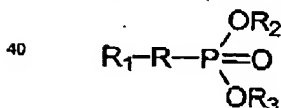
15 [0065] Die erreichten textilen Daten sind in Tabelle 8 dargestellt. Es werden vergleichbare Garmigenschaften erreicht.

Tabelle 8

Parameter	Dimension	PET - Standard	Beispiel 9	Vergleichsbeispiel 8
20 I.V.	[dl/g]	0,63	0,63	0,63
Titer	[dtex]	143,4	141,5	141,0
Reißfestigkeit	[cN / dtex]	25,1	25,7	25,5
25 Reißdehnung	[%]	123	129	128
Uster NT	[%]	0,5	0,6	0,7
30 Kochschrumpf	[%]	62,2	66,7	66,3

## Patentansprüche

- 35 1. Zusammensetzung, geeignet zur Katalyse in einem Verfahren zur Herstellung von Polyester, enthaltend als Komponente I eine Trägersubstanz, an die katalytisch wirksame Metallverbindungen adsorbiert sind, und als Komponente II eine Phosphonsäure-Verbindung der Formel



in der

- 45 a) zwei der Gruppen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich -H und die dritte Gruppe gleich -H oder  $C_{1-10}$ -Alkyl, -Cycloalkyl oder -Aryl und R gleich  $C_{1-10}$ -Alkylencarboxy, -Cycloalkylencarboxy oder -Arylencarboxy ist, wobei die Carboxygruppe  $R_4$  benachbart ist, und/ oder
- 50 b) R gleich O ist, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Tris-trialkylenglykolgruppen sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Trägersubstanz gewählt ist aus Aktivkohle, Diatomeenerde, Zeolithen, synthetischen Silikaten, natürlichen Silikaten, Siliciumoxiden, Siliciumhydraten, Fullerenen oder vernetzten Polymeren.
3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die mittlere Korngröße  $d_{50}$  der Trägersubstanz 0,05 bis 2,0  $\mu m$  beträgt.
- 55 4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei die mittlere Korngröße  $d_{50}$  der Trägersubstanz 0,1 bis 1,0  $\mu m$  beträgt.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche der die Trägersubstanz bildenden Teilchen > 50  $m^2/g$  beträgt.
- 60 6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei die nach der BET-Methode bestimmte spezifische Oberfläche der die Trägersubstanz bildenden Teilchen > 500  $m^2/g$  beträgt.
7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die katalytisch wirksame Komponente wenigstens eine der Metallverbindungen des Ti, Zr, Sb, Ge, Sn, und Al enthält und das Metall ionisch vorliegt.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Gewichtsverhältnis der Trägersubstanz zum Metall der katalytisch wirksamen Komponente 1 : 50 bis 50 : 1 beträgt.
- 65 9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Gewichtsverhältnis der Trägersubstanz zum Metall der katalytisch wirksamen Komponente 1 : 2 bis 20 : 1 beträgt.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ , und  $R_3$  in Komponente IIa) ausgewählt werden aus Wasserstoff, Methyl und Ethyl, und der Rest R in Komponente IIa) ausgewählt wird aus 2-Car-

## DE 101 21 542 A 1

boxylethyl-, -propyl oder -butyl.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Reste  $R_1$ ,  $R_2$ , und  $R_3$  in Komponente IIb) ausgewählt werden aus Trisäthyl-, Trisäpropyl-, Trisäbutyl-, Glykolgruppen.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente I zu Komponente II 1 : 16 bis 5000 : 1 beträgt.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das Gewichtsverhältnis von Komponente I zu Komponente II 1 : 10 bis 50 : 1 beträgt.

14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei Komponente I zusätzlich ein Suspensionsmittel enthält.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, wobei als Suspensionsmittel für die Komponente I ein Alkanol und/oder Alkandiol verwendet wird.

16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, wobei als Alkandiol 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol und/oder 1,4-Butandiol verwendet wird.

17. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei als Suspensionsmittel der gleiche mehrwertige Alkohol verwendet wird, der auch im Reaktionsgemisch zur Herstellung von Polyester als mehrwertiger Alkohol enthalten ist.

18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei als Suspensionsmittel eine in Bezug auf das Verfahren zur Herstellung von Polyester indifferente organische Flüssigkeit verwendet wird.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, wobei als indifferente organische Flüssigkeit Alkane, Cycloalkane oder Benzolverbindungen oder Gemische davon verwendet werden.

20. Verfahren zur Herstellung von Polyester, der durch Veresterung bzw. Umesterung, Vorkondensation und Polykondensation erhalten wird, umfassend die Schritte:

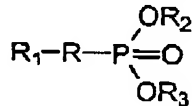
- Bereitstellen eines Reaktionsgemisches aus einem mehrwertigen Alkohol und einer mindestens zwei Carboxylgruppen enthaltenden Carbonsäure oder deren Ester, und

- Zugabe von Katalysatoren.

dadurch gekennzeichnet, dass dem Reaktionsgemisch als Katalysatoren wenigstens die zwei Komponenten I und II zugesetzt werden, wobei

I) eine Trägersubstanz, an die katalytisch wirksame Metallverbindungen adsorbiert sind,

II) eine Phosphorsäure-Verbindung der Formel



in der

a) zwei der Gruppen  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  gleich -H und die dritte Gruppe gleich -H oder  $\text{C}_{1-10}$ -Alkyl-, -Cycloalkyl oder -Aryl- und R gleich  $\text{C}_{1-10}$ -Alkylencarboxy-, -Cycloalkylencarboxy oder -Arylencarboxy ist, wobei die Carboxygruppe  $R_1$  benachbart ist,

und/oder

b) R gleich O ist, wobei  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Trisätrialkylenglykolgruppen sind.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei als weitere Komponente ein polyfunktioneller Alkohol zugegeben wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, wobei die Metallkonzentration der für die Reaktion erforderlichen katalytisch wirksamen Metallverbindung in Komponente I bezogen auf den Polyester 0,1 bis 100 ppm beträgt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die Metallkonzentration der für die Reaktion erforderlichen katalytisch wirksamen Metallverbindung in Komponente I bezogen auf den Polyester 1 bis 20 ppm beträgt.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, wobei die Konzentration der Phosphorsäure-Verbindung in Komponente II bezogen auf den Polyester 0,1 bis 80 ppm beträgt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei die Konzentration der Phosphorsäure-Verbindung in Komponente II bezogen auf den Polyester 1 bis 20 ppm beträgt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 25, wobei Komponente I ein Suspensionsmittel enthält.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 26, wobei als Suspensionsmittel für die Komponente I ein Alkanol und/oder Alkandiol verwendet wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei als Alkandiol 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol und/oder 1,4-Butandiol verwendet wird.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 oder 28, wobei als Suspensionsmittel der gleiche mehrwertige Alkohol verwendet wird, der auch im Reaktionsgemisch als mehrwertiger Alkohol enthalten ist.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 29, wobei als Suspensionsmittel eine in Bezug auf den Polyesterherstellungsprozess indifferente organische Flüssigkeit verwendet wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei als indifferente organische Flüssigkeit Alkane, Cycloalkane oder Benzolverbindungen oder Gemische davon verwendet werden.

32. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 31, wobei die mindestens zwei Komponenten I und II während des Zeitraums von vor Beginn der Veresterung bzw. Umesterung bis kurz vor Ende der Polykondensation zugesetzt werden.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 32, wobei die mindestens zwei Komponenten I und II während der Veresterung bzw. Umesterung oder vor der Vorkondensation zugesetzt werden.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 33, wobei zur Umesterung als Katalysator die Komponente I ver-

## DE 101 21 542 A 1

wendet wird.

35. Polyester, erhältlich nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 34.

36. Verwendung des Polyesters nach Anspruch 35 zur Herstellung von Flaschen, Filmen, Folien, Faserstoffen und technischen Kunststoffen.

5 37. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 19 als Katalysator bei der Herstellung von Polyester.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**